



(19)

Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 394 374 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1386/90

(51) Int.Cl.⁵ : **C11C 3/10**

(22) Anmeldetag: 29. 6.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1991

(45) Ausgabetag: 25. 3.1992

(73) Patentinhaber:

WIMMER THEODOR
A-8081 HEILIGENKREUZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREESTERN NIEDERER ALKOHOLE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern niederer einwertiger Alkohole durch Umesterung von Fettsäureglyceride in Gegenwart basischer Katalysatoren. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung in Gegenwart von 0,025 bis 0,045 Mol einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung vorzugsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumalkoholat, bezogen auf 100 g Fettsäureglycerid durchgeführt und die anschließende Reinigung der Fettsäureester durch Zugabe von 0,3 bis 3,0 % Wasser durch Hydratisierung und Abscheidung der Katalysatorreste und anderer Verunreinigungen bewirkt wird.

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren ist es damit möglich aus unbehandelten Ölen und Fetten natürlicher Herkunft mit Gehalten an freien Fettsäuren bis 20% bei Umgebungstemperatur und Atmosphärendruck und geringen Alkoholüberschüssen mit einfachster Ausrüstung Fettsäureester niederer Alkohole mit beliebig hohen Umesterungsgraden und hoher Reinheit herzustellen.

AT 394 374 B

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern und/oder Fettsäureestergemischen niederer einwertiger Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen durch Umesterung von Fettsäureglyceriden mit den niederen Alkoholen in Gegenwart basischer Katalysatoren.

Die erfindungsgemäß hergestellten Fettsäureester eignen sich je nach eingesetzten Ausgangsmaterialien zum Beispiel als pharmazeutische, diätetische oder kosmetische Rohstoffe, als Dieselmotortreibstoffe, als Heizöle oder als Zwischenprodukte zur Herstellung weiterer Fettsäurederivate, wie Fettalkohole, Tenside usw., sowie zur Herstellung von Schmiermitteln.

Zufolge ihrer Eignung als Dieselmotortreibstoffe haben solche Fettsäureester aus Gründen des Umweltschutzes, des Ersatzes fossiler durch erneuerbare Energiequellen, sowie im Zusammenhang mit der mit der Landwirtschaft verbundenen Problematik in letzter Zeit besondere Bedeutung erlangt.

Die Herstellung solcher Fettsäureester ist seit langem bekannt. Sie erfolgt in industriellem Maßstab hauptsächlich durch basenkatalysierte Umesterung von Fettsäureglyceriden mit niederen Alkoholen, wobei prinzipiell so vorgegangen wird, daß die Fettsäureglyceride mit dem niederen Alkohol in Gegenwart eines basischen Katalysators unter je nach Ausgangsmaterial unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zusammengebracht werden, wobei sich nach erfolgter Umesterung das Reaktionsgemisch in eine schwere Phase aus mehr oder weniger reinem Glycerin und in eine leichtere Phase bestehend aus den Fettsäureestern der niederen Alkohole trennt.

Die Reaktionsbedingungen sind abhängig von den jeweils eingesetzten Fettsäureglyceriden. So ist beispielsweise bekannt, daß Öle und Fette natürlicher Herkunft, wie sie üblicherweise verwendet werden, je nach Herkunft und Vorbehandlung einen Gehalt an freien Fettsäuren bis zu 20 % und darüber aufweisen können, in Gegenwart basischer Katalysatoren bei Temperaturen um 240 °C und Drücken von etwa 100 bar mit 7 bis 8 fachem molarem Überschuß des Alkohols umgeestert werden können (Ullmann, Enzyklopädie d. tech. Chemie. 4. Aufl. Bd. 11, S. 432, 1976).

Weiters ist bekannt, daß solche Umesterungen bei Temperaturen um den Siedepunkt des eingesetzten Alkohols und bei Normal- oder nur leicht erhöhtem Druck mit geringeren Überschüssen der niederen Alkohole durchgeführt werden können, wenn die eingesetzten Öle und Fette vorher durch Methoden wie Destillation, Alkaliextraktion, säurekatalysierte Vorveresterung etc. auf einen maximalen Gehalt an freien Fettsäuren von 0,5 % entsäuert und anschließend getrocknet werden.

Zudem ist bekannt, daß Öle und Fette bei Normaldruck und Umgebungstemperaturen mit stöchiometrischen Mengen der niederen Alkohole in Gegenwart von 1,0 bis 1,7 Gew. % Kaliumhydroxid bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Fetts oder Öls umgeestert werden. Einen wesentlichen Teil der bekannten Verfahren stellt dabei die Reinigung der Fettsäureester, insbesondere die Entfernung des verwendeten Katalysators dar.

Die wesentlichen Nachteile der bekannten Verfahren sind, daß im Falle der Anwendung hoher Temperaturen und Drucke sowie Alkoholüberschüsse kostspielige Reaktoren erforderlich sind und hohe Energiekosten anfallen, oder daß die eingesetzten Öle und Fette entsäuert und getrocknet werden müssen, was ebenfalls kostspielige Apparaturen voraussetzt, oder daß die Umesterungsgrade zu gering sind bzw. die Restglyceridanteile zu hoch sind, was besonders bei den Verfahren mit geringen Alkoholüberschüssen oder mit stöchiometrischen Alkoholmengen der Fall ist, wodurch die Fettsäureester für die meisten Anwendungszwecke einer anschließenden Destillation unterworfen werden müssen und daß die Entfernung des Katalysators im Falle, daß diese durch Waschen mit Wasser erfolgt, infolge von Emulsionsbildung erhebliche Schwierigkeiten betreffend die nachfolgende Phasentrennung verursacht oder im Falle des Auswaschens mit Säuren eine beträchtliche Menge freier Fettsäuren in die Esterphase gelangt sowie im Falle der Verwendung eines Ionenaustauschers die mit der Regeneration und den dabei entstehenden Abwässern verbundenen Nachteile auftreten.

Allen bekannten Verfahren gemeinsam ist weiters der Nachteil, daß sie nur mit kostspieligen oder komplizierten Apparaturen und dem damit verbundenen technischen Aufwand durchführbar sind und daher in Klein- und Kleinstanlagen aus wirtschaftlichen Gründen nicht realisierbar sind.

Es bestand daher das Bedürfnis nach einem Verfahren, das die vorgenannten Nachteile vermeidet und es insbesondere ermöglicht, solche Fettsäureester bei Umgebungstemperaturen und Atmosphärendruck und möglichst geringen Alkoholüberschüssen mit beliebig hohen und annähernd hundertprozentigen Umesterungsgraden bei minimalem technischem und apparativem Aufwand aus Fettsäureglyceriden beliebiger Herkunft in gereinigter oder ungereinigter Form speziell mit hohen Anteilen an freien Fettsäuren herzustellen und das sowohl für industrielle Großanlagen als auch für Klein- und Kleinstanlagen geeignet ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die vorgenannten Nachteile vermieden werden können bzw. dem obengenannten Bedürfnis dadurch nachgekommen werden kann, daß man die Fettsäureglyceride mit 1,10 bis 1,80 Mol eines niederen Alkohols, bezogen auf 1 Mol als Glycerid gebundener Fettsäure, in Gegenwart einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung, wie eines Oxids, Hydroxids, Hydrids, Carbonats, Acetats oder Alkoholats, vorzugsweise aber in Gegenwart von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natrium- und Kaliumalkoholaten der niederen einwertigen Alkohole mit ein bis fünf Kohlenstoffatomen in einer Menge von mindestens 0,025 Mol, vorzugsweise 0,030 bis 0,045 Mol, bezogen auf 100 Gramm des eingesetzten Fettsäureglycerids, zuzüglich derjenigen Menge der basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung, die den in den eingesetzten Fettsäureglyceriden enthaltenen freien Fettsäuren äquivalent ist, umestert, und daß man nach erfolgter Umesterung zur Entfernung von in der Esterphase verbliebenen Verunreinigungen wie insbesondere

Glycerin und Katalysatorreste 0,1 bis 5 %, bezogen auf die Esterphase, Wasser oder eine verdünnte organische oder anorganische Säure unter Rühren zuzufügt, wobei sich die Menge nach der in der Esterphase verbliebenen Menge der basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung richtet und vorzugsweise 0,3 bis 3 % beträgt, und die schwerere Phase nach dem Absetzen abzieht.

5 Die Umesterung kann dabei in einer, in zwei oder in mehreren Stufen durchgeführt werden, das heißt, das Fettsäureglycerid wird entweder mit der gesamten Menge an niederem Alkohol und Katalysator umgeestert oder es wird in einer ersten Stufe nur ein Teil der benötigten Menge an niederem Alkohol und Katalysator zur Umesterung eingesetzt und nach erfolgter Absetzung und Abtrennung einer Glycerinphase in einer zweiten Stufe oder in weiteren Stufen die restliche(n) Menge(n) an niederem Alkohol und Katalysator zur Umesterung in
10 gleicher Weise eingesetzt, wobei die zwei und mehrstufigen Arbeitsweisen den Vorteil einer weiteren Verringerung des Alkoholüberschusses mit sich bringen.

Erfolgt die Umesterung nach der zweistufigen Arbeitsweise, werden in der ersten Stufe vorzugsweise 6/10 bis 9/10 der insgesamt benötigten Menge an niederem Alkohol und Katalysator und in der zweiten Stufe 1/10 bis 4/10 eingesetzt. Bei der zwei oder mehrstufigen Arbeitsweise erfolgt die Zugabe des Wassers nach der zweiten
15 oder der jeweils letzten Stufe.

Die Umesterung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt vorzugsweise bei Umgebungstemperaturen, d. h. etwa +5 °C bis +40 °C, und Atmosphärendruck und kann in jedem beliebigen offenen oder geschlossenen Behälter beliebiger Größe, der vorteilhafterweise mit einer Ablaufvorrichtung am Boden ausgestattet ist, ausgeführt werden. Das Rühren kann bei Ansatzgrößen bis etwa 2000 Liter von Hand mittels eines elektrisch
20 oder druckluftbetriebenen einfachen Flügelrührers oder bei größeren Mengen vorteilhafterweise in geschlossenen Behältern mit fix montiertem Rührer erfolgen. Die notwendigen Manipulationen können manuell durchgeführt oder beliebig automatisiert werden.

Bei Vorhandensein geeigneter Dosiervorrichtungen, eines geeigneten Reaktors sowie eines entsprechenden Überwachungssystems kann das erfindungsgemäße Verfahren auch kontinuierlich ausgeführt werden. Als Fettsäureglyceride eignen sich Triglyceride, wie sie natürlicherweise als pflanzliche Öle und Fette vorkommen, wie z. B. Soyaöl, Palmöl und Palmfett, Kokosöl und Kokosfett, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Cottonöl, Leinöl, Ricinusöl, Erdnußöl, Olivenöl, Saffloröl, Nachtkerzenöl, Borretschöl, Johannisbeersamenöl usw., sowie aus den vorgenannten pflanzlichen Ölen und Fetten isolierte oder durch Interesterifizierung gewonnene oder synthetisch hergestellte Mono-, Di- und Triglyceride wie z. B. Triolein, Tripalmitin, Tristearin, Glycerinmonooleat,
30 Glycerinmono-distearat usw., aber auch Abfallöle wie z. B. gebrauchtes Frittieröl.

Die pflanzlichen Öle und Fette können raffiniert oder unraffiniert eingesetzt werden und können neben Schleimstoffen, Trübstoffen und anderen Verunreinigungen freie Fettsäuren bis zu 20 % und darüber enthalten.

Als niedere einwertige Alkohole kommen solche mit ein bis fünf Kohlenstoffatomen in Frage, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, 3-Methyl-1-Butanol, Gärungsamyl-
35 alkohol, Neopentylalkohol.

Als basische Katalysatoren kommen basische Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen wie Oxide, Hydroxide, Hydride, Carbonate, Acetate oder Alkoholate der niederen Alkohole, vorzugsweise aber Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natrium- und Kaliumalkoholate der niederen einwertigen Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in Frage.

40 Als organische oder anorganische Säuren eignen sich beispielsweise Essigsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, organische Sulfonsäuren oder Schwefelsäureester, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure in mit Wasser verdünnter Form, oder verdünnte wäßrige Lösungen von sauren Salzen, wie beispielsweise Kalium- oder Natriumhydrogensulfat oder Natrium- oder Kalium-dihydrogenphosphat.

Die beiden wesentlichen Kennzeichen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Menge des eingesetzten Katalysators, wodurch bei hohem Verunreinigungsgrad und hohem Gehalt an freien Fettsäuren der eingesetzten Fettsäureglyceride bei Umgebungstemperatur und Atmosphärendruck bei nur geringem Alkoholüberschuß beliebig hohe Umesterungsgrade und ein problemloses Absetzen und Abtrennen der Glycerinphase erreicht wird, und die nach der Umesterung erfolgende Zugabe von Wasser oder einer organischen oder anorganischen Säure, wodurch eine problemlose Entfernung der Katalysatorreste aus der Esterphase und anderer in der Esterphase
50 verbliebener Verunreinigungen wie Glycerin, Phosphatiden etc. erfolgt.

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, bei denen die Entfernung der Katalysatorreste aus der Esterphase durch ein oder mehrmaliges Waschen mit Wasser oder Säuren erfolgt, wobei große Schwierigkeiten infolge Emulsionsbildung oder Bildung freier Fettsäuren und aufwendiger Phasentrennung und anschließender Trocknung auftreten, geschieht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Absetzung der schweren Phase, welche das
55 zugesetzte Wasser und die genannten Verunreinigungen sowie die Katalysatorreste enthält, ohne Emulsionsbildung, und die Esterphase kann nach mehreren Stunden abgezogen werden.

Die die Erfindung kennzeichnende Zugabe von Wasser ist nicht mit den in den bekannten Verfahren üblichen Waschvorgängen zu vergleichen, was schon aus den erfindungsgemäß vorzugsweise zur Anwendung kommenden geringen Wassermengen von 0,3 bis 3 %, bezogen auf die Esterphase, ersichtlich ist, sondern es handelt sich im vorliegenden Fall um eine Hydratisierung der in den Fettsäureestern vorliegenden wasserfreien Katalysator- und Glycerinreste mit dem zugesetzten Wasser. Im Gegensatz zu den Waschvorgängen nach den bekannten Verfahren sind die Fettsäureester nach der erfindungsgemäßen Wasserezugabe und Absetzen der schweren Phase praktisch

5 wasserfrei. Gegebenenfalls kann die Abtrennung der schweren Phase mittels eines Koaleszenzabscheiders beschleunigt werden. Anstelle von Wasser kann auch eine verdünnte organische oder anorganische Säure wie Essigsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, organische Sulfonsäure oder organische Schwefelsäureester, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder eine verdünnte wäßrige Lösung eines sauren Salzes wie Natrium- oder Kaliumhydrogensulfat oder Natrium- oder Kaliumdihydrogenphosphat verwendet werden, und zwar in einer Menge von 0,1 - 5 %, vorzugsweise von 0,3 bis 3 %, wobei die Konzentration der Säure oder des sauren Salzes so bemessen wird, daß sie der in der Esterphase verbliebenen Menge des Umesterungskatalysators mindestens äquivalent ist und um bis zu 100 % darüber liegt. Diese Ausführungsform kommt hauptsächlich dann zum Einsatz, wenn nur sehr geringe Mengen an Restkatalysator in der Esterphase enthalten sind.

10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallende Glycerinphase, die besonders bei Einsatz von Fettsäureglyceriden mit hohem Anteil an freien Fettsäuren größere Mengen Seifen enthalten kann, sowie die nach dem Zusatz von Wasser anfallende schwere Phase, die ebenfalls Glycerin und Seifen enthält, können vorteilhafterweise mit konzentrierter Phosphorsäure wie es im "Verfahren zur Aufbereitung der bei der Umesterung von Fetten und Ölen mit niederen Alkoholen anfallenden Glycerinphase" Patent Nr. 392 977 beschrieben ist, aufgearbeitet werden.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren schließt nicht aus, daß die so hergestellten Fettsäureester, wenn es der Verwendungszweck erfordert, mittels bekannter Maßnahmen einer weiteren Reinigung unterworfen werden, z. B. durch Vakuumdestillation, Entfernung von Restmengen der niederen Alkohole durch Abdampfen oder Ausblasen, zusätzliche Trocknung mittels Silikagel, Molekularsieben, Koaleszenzhilfen etc., Entfernen höherschmelzender Anteile von Fettsäureestern durch Ausfrieren, Farb- und Geruchsverbesserung oder Senkung der Peroxidzahl durch Behandlung mit Bleicherden usw. oder durch Zusatz von Additiven, wie Stockpunktniedrigern, Viskositätsverbesserern, Korrosionsinhibitoren, Oxidationsschutzmitteln, Cetanzahlverbesserern, etc. in bekannter Weise dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden.

20 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind insbesondere, daß bei nur geringen Überschüssen der niederen Alkohole bei Umgebungstemperaturen, d. h. +5 bis +40 °C, und Atmosphärendruck gearbeitet werden kann, daß die zum Einsatz kommenden Öle und Fette keinerlei Reinigung unterworfen werden müssen und neben Schleimstoffen, Phosphatiden, und anderen Verunreinigungen freie Fettsäuren bis zu 20 % enthalten können, daß je nach Einsatz der vorzugsweise genannten Mengen an niederem Alkohol und Umesterungskatalysator beliebig hohe Umesterungsgrade erzielt werden, die für viele Anwendungszwecke eine weitere Reinigung z. B. durch Destillation überflüssig machen, beispielsweise, wenn die Fettsäureester als Dieselmotortreibstoffe Verwendung finden sollen, daß zur Entfernung der Katalysatorreste keine Waschprozesse mit Wasser oder Säuren und keine Ionenaustauscher erforderlich sind, daß falls erforderlich auch bei Temperaturen von +5 °C und darunter umgeestert werden kann, was besonders bei Fettsäureglyceriden mit empfindlichen hochungesättigten Fettsäuren wie Alpha- und Gamma-Linolensäure, Eikosapenta- und Dokosaheksaensäuren und ähnlichen von großem Vorteil ist, weil dadurch Isomerisierungen verhindert werden, was für die Verwendung solcher Fettsäureester für pharmazeutische, diätetische und kosmetische Zwecke bedeutsam ist, und daß die Fettsäureester auf technisch höchst einfache Weise hergestellt werden können.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

40

Beispiel 1:

Eine Lösung von 1,83 g (0,033 Mol) Kaliumhydroxid in 19 ml Methanol wird zu 100 g entschleimtem und entsäuertem (Säurezahl 0,07) Rapsöl zugegeben und in einem 250 ml Becherglas mittels eines Magnetrührers 15 Minuten gerührt. Nach einstündigem Stehen wird die am Boden des Gefäßes befindliche Glycerinphase z. B. durch Aufsaugen in eine Pipette abgezogen, 0,5 ml Wasser zugegeben und 10 Minuten gerührt. Nach 12 stündigem Stehen wird der Überstand abdekantiert.

Er besteht aus praktisch reinem Rapsfettsäuremethylester ohne nachweisbare Fettsäuremono-, -di- oder -triglyceride und einem Aschegehalt von 0,004 %.

50

Beispiel 2:

In einem Behälter mit 2000 Liter Inhalt, der mit einem Rührwerk und einer Abbläsvorrichtung am Boden ausgestattet ist, werden 1618 kg unraffiniertes Rapsöl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 2,35 % vorgelegt, eine Lösung von 27,8 kg techn. Kaliumhydroxid (entspricht 24,5 kg 100 prozentigem KOH) in 240 Liter Methanol zugefügt und 20 Minuten gerührt. Nach dreieinhalbständiger Absetzzeit wird die Glycerinphase am Boden des Behälters abgelassen und nach Zufügen einer Lösung von 6,9 kg techn. Kaliumhydroxid (entspricht 6,1 kg 100 prozentigem KOH) in 60 Liter Methanol wiederum 20 Minuten gerührt. Anschließend werden sofort 80 kg Wasser zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. Nach Stehen über Nacht wird die schwere Phase am Boden des Behälters abgelassen. Der Überstand ist ohne weitere Behandlung als Dieselmotortreibstoff verwendbar. Er enthält weniger als 1,5 % Rest-Fettsäureglyceride und 0,008 % Asche.

60

Beispiel 3:

5,2 g Kaliumhydroxid werden in 23 g Methanol gelöst und 20 g dieser Lösung zu 100 g Rapsöl mit einer Säurezahl von 30 (ca. 15 % freie Fettsäuren) zugegeben und 15 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Nach einer Stunde wird die Glycerin und Kaliseifen enthaltende schwere Phase abgezogen und die restliche Menge von 8,2 g der Kaliumhydroxid-Methanol-Lösung zugegeben und wieder 15 Minuten gerührt. Nach einer weiteren Stunde wird die schwerere Phase wiederum abgezogen, 3 ml Wasser zugefügt und weitere 10 Minuten gerührt. Nach zweistündigem Stehen wird der Überstand aus Rapsfettsäuremethylester abgetrennt. Er enthält 1,6 % Rest-Fettsäureglyceride und 0,008 % Kalium.

Beispiel 4:

2,0 g Kaliumhydroxid werden in 22 ml Methanol gelöst und zu 100 g Sonnenblumenöl mit einer Säurezahl 5,2 zugegeben und 20 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Nach 48 Stunden wird die abgeschiedene Glycerinphase abgetrennt und der überstehende Sonnenblumen-Methylester mit 0,8 ml einer 10 prozentigen wäßrigen Orthophosphorsäure 10 Minuten gerührt. Nach 12-stündigem Stehen wird nach Abtrennen der schweren Phase ein Sonnenblumen-methylester mit 0,5 % Restfettsäureglyceriden und 0,002 % Asche erhalten.

Beispiel 5

Eine Lösung von 2,5 g Kaliumäthylat in 18,4 g Ethanol wird zu 100 g entsäuertem Nachtkerzenöl (Säurezahl 0,07) zugegeben und bei einer Temperatur von 0 bis +5 °C 30 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Nach 2 Stunden wird die Glycerinphase abgetrennt und der Überstand mit 1 ml Wasser 5 Minuten gerührt. Nach Absetzen der schweren Phase wird der überstehende Ester abgetrennt. Er enthält keine nachweisbaren Mengen an Fettsäureglyceriden und einen Kaliumgehalt von 15 ppm. Das Gaschromatogramm der Fettsäuren ist mit dem des eingesetzten Nachtkerzenöls identisch. Es sind keine Isomerisierungen aufgetreten.

Beispiel 6:

100 g Palmkernöl mit einer Verseifungszahl von 250 und einer Säurezahl von 16 werden mit einer Lösung von 2,5 g Natriumhydroxid in 22 ml Methanol 20 Minuten gerührt. Nach einstündigem Stehen wird die Glycerinphase abgetrennt, 1,5 ml Wasser zum Überstand zugegeben und weitere 10 Minuten gerührt. Nach dem Absetzen der schweren Phase enthält der überstehende Palmkern-methylester 2 % Restglyceride und 0,01 % Asche.

Beispiel 7:

1,56 g metallisches Kalium werden in 48 g Neopentylalkohol gelöst und diese Lösung zu 100 g raffiniertem Kokosöl (Verseifungszahl 260, Säurezahl 0,3) zugegeben und 30 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Nach 24-stündigem Stehen wird die Glycerinphase abgetrennt und der Überstand mit 3 ml Wasser 10 Minuten gerührt. Nach Absetzen der schweren Phase enthält der überstehende Kokosfettsäure-neopentylester 1,3 % Restfettsäureglyceride und 0,01 % Asche.

PATENTANSPRÜCHE

45

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern niederer einwertiger Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen durch Umesterung von Fettsäureglyceriden mit den niederen einwertigen Alkoholen in Gegenwart basischer Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß je 100 g Fettsäureglycerid mindestens 0,025 Mol einer basischen Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung zuzüglich derjenigen Menge dieser Verbindung, die den in den eingesetzten Fettsäureglyceriden enthaltenen freien Fettsäuren äquivalent ist, als Umesterungskatalysator bei einem Überschuß des niederen einwertigen Alkohols von 1,10 bis 1,80 Mol je Mol mit Glycerin veresterter Fettsäure eingesetzt werden und daß nach erfolgter Umesterung 0,1 bis 5,0 %, bezogen auf das Gewicht des Fettsäureesters, Wasser oder eine verdünnte organische oder anorganische Säure oder eine verdünnte wäßrige Lösung eines sauren Salzes unter Rühren zugegeben und nach dem Absetzen einer schweren Phase die Fettsäureester als Überstand abgetrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung bei Temperaturen zwischen +5 °C und +40 °C und Atmosphärendruck durchgeführt wird.

60

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umesterung mehrstufig, vorzugsweise 2-stufig ausgeführt wird, wobei in der 2-stufigen Ausführungsform vorzugsweise in der 1. Stufe 6/10 bis 9/10 der insgesamt eingesetzten Menge an niederem Alkohol und Umesterungskatalysator und in der 2. Stufe 4/10 bis 1/10 der insgesamt eingesetzten Menge an niederem Alkohol und Umesterungskatalysator in Anwendung kommen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nach Zugabe des Wassers oder der verdünnten organischen oder anorganischen Säure oder der verdünnten wäßrigen Lösung eines sauren Salzes erfolgende Absetzung einer schweren Phase durch einen Koaleszenzabscheider beschleunigt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Fettsäureglyceride natürliche pflanzliche Öle und Fette wie Soya-, Palm-, Palmkern-, Kokos-, Sonnenblumen-, Raps-, Cotton-, Lein-, Ricinus-, Erdnuß-, Oliven-, Safflor-, Nachtkerzen-, Boretsch- und Johannisbeersamenöl, die raffiniert oder unraffiniert sein können und freie Fettsäuren bis 20 % enthalten können, oder aus solchen Ölen oder Fetten isolierte oder durch Interesterifizierung gewonnene oder synthetisch hergestellte Fettsäureglyceride wie Triolein, Tristearin, Tripalmitin oder Glycerinmonooleat eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als basische Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen Oxide, Hydroxide, Hydride, Carbonate, Acetate oder Alkoholate, vorzugsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumalkoholate der niederen einwertigen Alkohole eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als niedere einwertige Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, 3-Methyl-1-butanol, Amylalkohole oder Neopentylalkohol eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Umesterungskatalysator vorzugsweise in einer Menge von 0,030 bis 0,045 Mol, bezogen auf 100 g eingesetztes Fettsäureglycerid, zuzüglich derjenigen Menge, die den in den eingesetzten Fettsäureglyceriden enthaltenen freien Fettsäuren äquivalent ist, eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als verdünnte organische oder anorganische Säure oder verdünnte wäßrige Lösung eines sauren Salzes Essigsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, organische Sulfonsäuren, organische Schwefelsäurehalbester, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Natriumhydrogensulfat, Kaliumhydrogensulfat, Natrium oder Kaliumdihydrogenphosphat eingesetzt werden und daß die Menge der genannten Säuren und Salze so bemessen wird, daß sie den in der Fettsäureesterphase enthaltenen Mengen an basischem Katalysator mindestens äquivalent ist.